

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 8 1 2 2 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 8 1 2 2 2]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

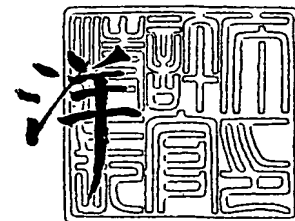
BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 5 年 2 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 9 0 3 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 MNP031002
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09J175/04
C08G 18/44
【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市西本町 1 丁目 1 2 番 3 2 号
宇部興産株式会社 宇部研究所内
【氏名】 市橋 秀樹
【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市西本町 1 丁目 1 2 番 3 2 号
宇部興産株式会社 宇部研究所内
【氏名】 金子 幸夫
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

- (1) 芳香族ジカルボン酸 8 5 ~ 9 9 モル%
(2) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ で n が 8 ~ 1 0 である脂肪族ジカルボン酸
1 5 ~ 1 モル%

からなるジカルボン酸成分と、

- (3) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ で m が 1 1 ~ 2 0 である脂肪族ジオール成分とを、
重縮合させて得られる結晶性ポリエステルポリオール。

【請求項 2】

- (2) の脂肪族ジカルボン酸がドデカン二酸であり、
(3) の脂肪族ジオールが 1、1 2 -ドデカンジオールである、
請求項 1 記載の結晶性ポリエステルポリオール。

【請求項 3】

融点が 9 0 °C 以上 1 2 0 °C 以下である請求項 1 ~ 2 いずれか 1 項記載の結晶性ポリエステルポリオール。

【請求項 4】

示差走査熱分析 (D S C) において結晶化でのエンタルピーが 5 5 J / g 以上である請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の結晶性ポリエステルポリオール。

【請求項 5】

数平均分子量が 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 である請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の結晶性ポリエステルポリオール。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の結晶性ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応して得られるウレタンプレポリマー。

【請求項 7】

請求項 6 記載のウレタンプレポリマーを用いる溶融接着剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】結晶性ポリエステルポリオール及び溶融接着剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性ポリエステルポリオール、及び該ポリエステルポリオールを用いて得られるウレタンプレポリマー、並びに該ウレタンプレポリマーを用いて製造される溶融接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルは産業上良く知られた化合物であり、様々なものが使用されている。特に、ポリエステルポリオールは種々の架橋剤、例えばイソシアネート化合物によって架橋、硬化させることが可能で、塗料、接着剤、インク及びシーラントとして多用されている。

これらのうち、結晶性のポリエステルポリオールは、力学的性質に優れていることに加え、融点以上の温度では比較的 low 粘度の液体として扱うことができること、結晶化温度以下に冷却すると再結晶化のため短い時間で固化するという特性有している。この特性のゆえ、反応性ホットメルト接着剤やホットメルト用インクジェットインク等の成分として利用が拡大している。

反応性ホットメルトは、大気中の水分を吸収し、架橋が起こることにより高い接着強度を示す。さらに、接着速度にも優れ、組み立て産業におけるライン化適正が高いことから、脱溶剤化や省エネルギー化が図れるという社会的要請にも適合するために急速に伸長している。それと共に、継続作業性の向上の要求も強く、より速い固化速度（高速セット性）を有する反応性ホットメルト接着剤が求められている。

ポリエステルの結晶化度がその固化速度に影響を与えることは、非特許文献 1 や非特許文献 2 等の記載にあるように公知の事実であり、すなわち、固化速度向上のためには結晶化度の高いポリエステルポリオールが極めて有利である。例えば、特許文献 1 には、改善された固化速度を持つ反応性ホットメルト接着剤の製造原料としてドデカン二酸と 1, 6-ヘキサジオール、ドデカン二酸と 1, 6-ヘキサジオール、ドデカン二酸とエチレングリコールを用いたポリエステルポリオール等があるが、これら以上に高速セット性を有するポリエステルの要求が強まっている。

さらに、上記の反応性ホットメルト接着剤には冷却固化直後の硬度が高いこと、また、高い生産性、低コスト化により、低温にて製造及び使用可能なこと及び溶融時に低粘度であることが強く望まれている。

【0003】

【非特許文献 1】「接着」1984 年、28 巻、8 号、5 頁

【非特許文献 2】「ADHESIVES AGE」1987 年、11 月号、32 頁

【特許文献 1】特開平 2-88686 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、高速セットを可能とし、冷却固化後の硬度が高く、製造及び使用時の作業性が優れている溶融接着剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の課題は、(1) 芳香族ジカルボン酸 85~99 モル% 及び (2) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ で n が 8~10 である脂肪族ジカルボン酸 15~1 モル% からなるジカルボン酸成分と (3) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ で m が 11~20 である脂肪族ジオール成分とを重縮合させて得られる結晶性ポリエステルポリオール及びそれから誘導される溶融接着剤により達成される。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、高速セットを可能とし、高硬度で、製造及び使用時の作業性が優れている溶融接着剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明で使用する(1)芳香族ジカルボン酸は、芳香環にカルボキシル基を2個有する化合物であり、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1、4-フェニレン二酢酸、4、4'-ビフェニルジカルボン酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。好ましくは、テレフタル酸、4、4'-ビフェニルジカルボン酸であり、さらに好ましくは、テレフタル酸である。また、芳香族ジカルボン酸のジエステルを原料として使用することもできる。好ましいジエステル化合物は、炭素数1~4の脂肪族アルコールが挙げられ、具体的には、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、フタル酸ジエチルが挙げられる。

【0008】

本発明で使用する(2)脂肪族ジカルボン酸は、 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ で表され、 n が8~10である。具体的には、セバシン酸、ドデカン二酸が挙げられる。好ましくは、ドデカン二酸である。また、脂肪族ジカルボン酸のジエステル化合物も原料として使用することもできる。具体的にはジメチルエステルやジエチルエステル化合物が挙げられる。

なお、 n が、8より小さい脂肪族ジカルボン酸を使用した場合には、セットタイムが長くなり、目的を達成することができない。 n が10より大きい場合には、特に支障はないが、原料としての入手が困難となる場合がある。

【0009】

本発明で使用する(1)芳香族ジカルボン酸と(2)脂肪族ジカルボン酸の使用割合は、芳香族ジカルボン酸85~99モル%に対し、脂肪族ジカルボン酸15~1モル%であり、好ましくは、芳香族ジカルボン酸90~95モル%に対し、脂肪族ジカルボン酸10~5モル%である。

芳香族ジカルボン酸の使用量が80モル%以下では表面硬度とセットタイムの調和が不十分となる。また、芳香族ジカルボン酸のみでは、作業性が極めて悪くなる。

【0010】

本発明のポリエステルポリオール成分である(3)の $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ で m が11~20である脂肪族ジオールとしては、具体的には1,12-ドデカンジオールが挙げられる。

m が、10以下の脂肪族ジオールを使用した場合には、セットタイムが長くなり、目的を達成することができない。 m が20より大きい場合には、特に支障はないが、原料としての入手が困難となる場合がある。

【0011】

本発明で得られる結晶性ポリエステルポリオールは、(1)芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを公知の脱水重縮合によりエステル化させて得ること、あるいは(1)芳香族ジカルボン酸のジエステル体及び脂肪族ジカルボン酸のジエステル体と脂肪族ジオールを、公知のエステル化反応より得ることもできる。前者は、具体的には所定量のジカルボン酸と脂肪族ジオールを、触媒の存在下または不存在下に150~250℃程度の温度範囲で、3~20時間程度、脱水重縮合することによりエステル化を行う。この際の触媒としては、たとえば、チタネートラプトキシドなどのチタン系触媒、ジブチルスズオキシサイドなどのスズ系触媒の存在下に行うことも脱水重縮合を促進し、好ましい。一方、後者は、具体的には所定量のジカルボン酸ジメチル体と脂肪族ジオールとを、同様のエステル化触媒の存在下、反応温度150~220℃、9時間、脱メタノールすることによるエステル交換反応で得ることができる。

【0012】

本発明で得られる結晶性ポリエステルポリオールは、融点が90℃以上120℃以下で

あることが好ましい。この範囲より小さい場合は、ポリエステルポリオールから得られたウレタンプレポリマーはセットタイムが遅くなり、耐熱性も劣る場合がある。この範囲より大きい場合は、ウレタンプレポリマーの製造時及び溶融接着剤使用時の作業性が著しく低下する傾向が顕著となる。

【0013】

本発明で得られる結晶性ポリエステルポリオールの物性としては、示差走査熱分析 (DSC) を用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で測定される結晶化でのエンタルピーが 55 J/g 以上であることが好ましい。 55 J/g 未満であると結晶性が著しく低下し、セットタイムの遅延、表面硬度の低下を引き起こす場合がある。

【0014】

本発明で得られるポリエステルポリオールの数平均分子量は、特に制限はないが、1000から20000のポリエステルポリオールである。好ましくは2000から10000である。この範囲より小さい場合は、耐熱性、耐薬品性や硬化時の強度が不十分となる場合があり、この範囲より大きい場合は、溶融時の粘度が高くなり扱い難くなる場合がある。

【0015】

本発明で使用されるポリイソシアネートは、通常よく知られている芳香族、脂肪族および環式脂肪族ジイソシアネートや高官能性もしくは高分子ポリイソシアネートが使用される。具体的には、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネートおよびその誘導体が挙げられる。

【0016】

結晶性ポリエステルポリオールとポリイソシナネートの使用範囲は、特別な制限はなく、通常の範囲内で使用される。即ち、ポリエステルポリオールのOH基対ポリイソシアネートのNCO基のモル比が1:1.2~1:3.0、好ましくは1:1.5~1:2.5である。

反応条件も特別な制限はなく、通常の範囲内で実施される。好ましくは、 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、1~5時間である。なお、反応は、有機溶媒中で行うこともできる。具体的にはメチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0017】

本発明で得られたウレタンプレポリマーの粘度については、特に制限はないが、 120°C で $100000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $10000\sim 80000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0018】

本発明のウレタンプレポリマーは、そのまま溶融接着剤として使用することもできるが、通常、溶融接着剤に使用される可塑剤、熱可塑性ポリマー、粘着付与剤、充填剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等を添加して使用することもできる。

【0019】

本発明で得られる溶融接着剤は、接着時間が極めて短いため、連続作業での接着工程に向いている。例えば、製靴工業、材木加工工業、製紙工業、金属工業、樹脂加工工業が挙げられる。

【実施例】

【0020】

以下、本発明を実施例挙げて具体的に説明するが、これらに制限されるものではない。

【0021】

実施例 1

テレフタル酸ジメチル 142.8 g (0.735 mol)、ドデカン二酸ジメチル 33.5 g (0.130 mol) および 1,12-ドデカンジオール 250.0 g (1.236 mol) を蒸留装置を備えた 500 ml のフラスコに仕込み、フラスコ内を窒素置換した。内容物が熔融した時点で、チタンテトラブトキシド 11.2 mg を加えた。150～180℃で3時間攪拌の後、フラスコ内を 300 mmHg の減圧にして1時間、更に 100 mmHg の圧力で5時間攪拌した。この後、180～220℃、1 mmHg の減圧下でポリエステルポリオールを抜き出した。得られたポリエステルポリオールは、後述の物性測定方法で測定し、水酸基価は 30 KOHmg/g であり、数平均分子量は 3700 であった。

比較例 2

ドデカン二酸 185.0 g (0.900 mol) および 1,12-ドデカンジオール 182.1 g (0.803 mol) を蒸留装置を備えた 500 ml のフラスコに仕込み、フラスコ内を窒素置換した。このフラスコを 160℃まで加熱すると水が留出し始めた。そのまま 160℃で1時間攪拌の後、170℃で2時間、180℃で3時間攪拌し、この後、フラスコ内を 100 mmHg の減圧にして1時間、50 mmHg で1時間、更に 10 mmHg の圧力で3時間攪拌した。一旦、常圧に戻した後、チタンテトラブトキシド 10 mg を加え、再び 10 mmHg の減圧下で6時間攪拌し、脱水重縮合を終了した。前述の方法で測定した水酸基価は 40 KOHmg/g で分子量は 2800 であった。

得られた物性結果を表 1 に示した。

【0022】

実施例 2～3 および比較例 1、3～8

表 1 で示した組成割合にて、実施例 1 及び比較例 2 に準じて各種の結晶性ポリエステルポリオールを合成した。得られた結晶性ポリエステルポリオールの物性値も表 1 にまとめて示した。

【0023】

【表 1】

表 1

実施例 1～3 及び比較例 1～8 の結晶性ポリエステルポリオールの物性値

	ジカルボン酸(モル%)			ジオール(モル%)		結晶性ポリエステルポリオールの物性				
	DDA	AA	TPA	DDL	HD	水酸基価 (KOHmg/g)	数平均分子量	融点 (℃)	結晶化温度 (℃)	結晶化エンタルピー (J/g)
実施例 1	15		85	100		30	3700	115	90	55.5
実施例 2	10		90	100		37	3000	116	94	58.6
実施例 3	5		95	100		30	3700	120	98	62.9
比較例 1	20		80	100		33	3400	111	88	50.9
比較例 2	100			100		40	2800	81	69	131.4
比較例 3			100	100		28	4000	123	100	64.8
比較例 4	10		90		100	42	2700	131	105	38.3
比較例 5	20		80		100	29	3900	119	85	32.9
比較例 6	100				100	32	3500	71	58	113.5
比較例 7		20	80		100	29	3900	122	92	32.9
比較例 8		40	60		100	33	3400	95	65	21.8

DDA:ドデカン二酸 AA:アジピン酸 TPA:テレフタル酸

DDL:1,12-ドデカンジオール HD:1,6-ヘキサジオール

【0024】

実施例4

実施例1で得られた結晶性ポリエステルポリオール90.0gを300mlのセパラブルフラスコに入れ、窒素置換し、これを120℃で加熱融解した。続いて1/10Nの磷酸ジブチルトリエン溶液をポリエステルポリオール合成に使用したチタントetraブトキシドの量の1.2倍モル添加して、130℃で2時間攪拌した。その後、250rpmで攪拌しながら120℃、50mmHgで1時間脱水処理し、10分間の窒素置換を行い、あらかじめ60℃に加温しておいた4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDIと略記する)(ポリエステルポリオールに対して2.2倍モル使用)を一度に添加し、窒素雰囲気下、さらに120℃で1.5時間攪拌し、ウレタンプレポリマーを合成した。得られたウレタンプレポリマーについて、物性値(溶融粘度、融点、結晶化温度および結晶化エンタルピー)を表2にまとめて示し、さらに、そのまま溶融接着剤として使用した場合のセットタイム、冷却固化直後の硬度および作業性の結果を表3に示した。

【0025】

実施例5～6および比較例9～16

実施例2～3および比較例1～8で合成したポリエステルポリオールを用い、実施例4に準じてウレタンプレポリマーおよび接着剤を合成した。得られたウレタンプレポリマーと接着剤の物性値をそれぞれ、表2および表3にまとめて示した。

【0026】

【表2】

表2
実施例4～6及び比較例9～16のウレタンプレポリマーの物性値

	ジカルボン酸(モル%)			ジオール(モル%)		ウレタンプレポリマーの物性			
	DDA	AA	TPA	DDL	HD	粘度(120℃) (mPa·s)	融点 (℃)	結晶化温度 (℃)	結晶化エンタルピー (J/g)
実施例4	15		85	100		43600	110	80	44.5
実施例5	10		90	100		24800	112	82	45.9
実施例6	5		95	100		76800	115	86	48.2
比較例9	20		80	100		32400	106	77	44.2
比較例10	100			100		4400	74	60	89.1
比較例11			100	100		48000 ※1	120	93	50.7
比較例12	10		90		100	22000 ※1	122	84	29.5
比較例13	20		80		100	127200	113	73	26.9
比較例14	100				100	6000	65	52	80.5
比較例15		20	80		100	28400 ※1	114	74	27.6
比較例16		40	60		100	22000	87	26	31.1

DDA:ドデカン二酸 AA:アジピン酸 TPA:テレフタル酸

※1 140℃での溶融粘度 120℃では一部固化

DDL:1,12-ドデカンジオール HD:1,6-ヘキサジオール

【0027】

【表 3】

表3
ウレタンプレポリマーを使用した溶融接着剤の特性

	ジカルボン酸(モル%)			ジオール(モル%)		溶融接着剤の特性		
	DDA	AA	TPA	DDL	HD	セットタイム (秒)	硬度 ショアD	作業性
実施例4	15		85	100		5	44	○
実施例5	10		90	100		3	45	○
実施例6	5		95	100		3~4	51	○
比較例9	20		80	100		5~6	41	○
比較例10	100			100		8~10	50	○
比較例11			100	100		3~4	53	×
比較例12	10		90		100	20	45	×
比較例13	20		80		100	12~13	40	△
比較例14	100				100	15	46	○
比較例15		20	80		100	110	45	△
比較例16		40	60		100	150	33	○

DDA:ドデカン二酸 AA:アジピン酸 TPA:テレフタル酸

DDL:1, 12-ドデカンジオール HD:1, 6-ヘキサジオール

【0028】

表3に示されるように、本発明で得られるウレタンプレポリマーは（実施例4～6）、溶融接着剤として、高速セット性、高い硬度、優れた作業性を有する。

【0029】

これに対し、テレフタル酸が80モル%以下（比較例9）では、セットタイムは短く、作業性は優れているが、表面硬度が低下してしまう。また、テレフタル酸を含有しないポリエステルポリオールから得られたウレタンプレポリマー（比較例10）では、セットタイムが長くなる。さらに、ドデカン二酸を含有していないポリエステルポリオールから得られたウレタンプレポリマー（比較例11）は、セットタイムは短く表面硬度も十分であるが、溶融時の粘度が高すぎるため、作業性が著しく低下する。脂肪族ジカルボン酸にアジピン酸あるいは、脂肪族ジオールに1, 6-ヘキサジオールを用いた場合（比較例12～16）では、セットタイムが長くなる。

【0030】

なお、物生測定方法は以下のとおりである。

(1) 水酸基価および数平均分子量

ポリエステルポリオールの水酸基価は、JIS K 1557に準拠して測定し、数平均分子量はこの水酸基価から算出した。

(2) セットタイム

120～150℃で溶融したウレタンプレポリマーを厚さ1.6mmのアルミ板に直径20mm、厚さ2mmに塗布し同様のアルミ板で挟み圧縮めして固まるまでの時間を測定した。実験は室温23℃で行った。

(3) 硬度

100mm×100mm、厚さ1mmのプレスシートを作製し、10分後にショアD硬度計を用いて硬度を測定した。

(4) 作業性

ここでの作業性とは、ウレタンプレポリマーの製造及び使用時の取り扱い易さである。つまり、低温でウレタンプレポリマーが製造及び使用でき、その際の溶融粘度が低いことが、高生産性・低コストにつながるので、判断基準として、ウレタンプレポリマーの融点と溶融粘度を比較した。

ウレタンプレポリマーの融点が 1 1 5 °C 以下、溶融粘度が 1 2 0 °C で 8 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以下のものは○、融点あるいは溶融粘度がどちらか一方が前述の範囲内ものは△、融点、溶融粘度の両方が前述範囲外の場合は×とした。ただし、粘度測定において 1 2 0 °C で完全に溶融しないものも前述の範囲外とした。

(5) 融点、結晶化温度及び結晶化エンタルピー

ポリエステルポリオール及びウレタンプレポリマーの融点、結晶化温度、結晶化エンタルピーは P a r k i n E l m e r 製の示差走査熱量計 (D S C) を用い、昇温・冷却速度 1 0 °C / 分で昇温・冷却したときの吸熱ピーク・発熱ピーク温度で示した。

(6) 粘度測定

B H 型粘度計、ローター N o . 7 (Φ 3 . 1 7 5 m m 、 L = 5 0 m m) 、回転数 1 0 r p m 、温度 1 2 0 °C 又は 1 4 0 °C にて測定した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

高速セットを可能とし、高硬度で、製造及び使用時の作業性が優れている溶融接着剤を提供することである。

【解決手段】

(1) 芳香族ジカルボン酸

85～99モル%

(2) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ で n が8～10である脂肪族ジカルボン酸
15～1モル%

からなるジカルボン酸成分と、

(3) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ で m が11～20である脂肪族ジオール成分とを、
重縮合させて得られる結晶性ポリエステルポリオール及びこれから誘導される溶融接着剤により達成することができる。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-381222
受付番号	50301863210
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年11月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月11日

特願 2 0 0 3 - 3 8 1 2 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015543

International filing date: 14 October 2004 (14.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-381222
Filing date: 11 November 2003 (11.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.